

CASTEP 新功能模組發展計畫

吸附引起之半導體表面功函數改變

李明憲

淡江大學物理系

前言

由於該年度本研究群所提出的兩個計畫遭併案處理，因此不得不針對計畫進行上的人力編制與任務分配作一調整。原計畫中之各項任務雖皆有進行，但以《吸附引起之半導體表面功函數改變》機制之探討較為完整且已有可下結論之成果，因此本文完全以部分之研究成果作為結案報告。

Abstract

Molecular chemisorption is an important method to modify the workfunction of surfaces. Take GaAs for example, tuning workfunction is essential for obtaining the spin-polarised electron source. Many experimental work has been carried out to reduce the workfunction of GaAs surfaces. We report an theoretical/computational approach to study such phenomenon and provide explanation and understanding to the mechanism of workfunction reduction by Cs-adsorption and so called yo-yo process.

中文摘要

分子吸附是改變表面的功函數的一種重要方式，以砷化鎵為例，功函數的調控是取得自旋偏極化電子之重要手段。而功函數之所以能降低的機制亦是受實驗學家廣泛注意的基礎問題。本案報告以電子結構計算方法，研究計算功函數最佳的方式、銨吸附造成之功函數下降以及所謂的 yo-yo 效應，對相關的過程與機制提出理論的解釋。

成果說明

一、功函數計算模型及參數的建立

我們透過 Supercell Geometry 來計算一系列乾淨（未吸附）半導體及金屬表面的功函數，如矽、砷化鎵、鋁、鉑、鎢等，並將其與實驗值作比較。從這一部分的研究工作中，我們獲得了以下幾項資訊：

(一) 在 Supercell Geometry 之下計算功函數的正確方法^{*}，為真空層中點處之位能減去費米能階。

(二) 模型設定的原子層數、截止動能與所求得之功函數的誤差收斂關係。由此建立準確計算功函數所需要的相關計算參數。

(三) LDA 與 GGA 用於同一表面進行功函數計算，以 GGA 之結果較符合實驗值。

二、砷化鎵表面功函數及鉍吸附

為了解原子吸附在表面對功函數所造成之影響，我們針對各種可能之吸附位置作一一的最佳化計算，如此得到數種不同的吸附狀態，其能量各有高低，而功函數則變化不大。我們也針對一個乾淨表面的計算結果進行態密度的分析。由這些結果得到四項重要結論，即：

(一) 鉍原子在砷化鎵上的吸附位置，與砷化鎵表面態密度之半填滿部分在實空間所造成的分佈一致。我們對於此一現象之理解是，砷化鎵表面上的鉍吸附現象之機制，是一個以鉍施予電子而表面接受電子而形成穩定複合體為其最主要的驅動力。因此砷化鎵表面態之半填滿部分在實空間

所造成的分佈能完全反映最穩定的鉍吸附位置。

(二) 雖然有文獻報告功函數因鉍吸附的逐漸下降亦同時伴隨著表面 dimer 數的減少，令人猜想是否 dimer 的存在會提高表面的功函數。而我們的計算明確地證實，不論是有鉍吸附的表面或是乾淨的表面，dimer 重構所造成的原子幾何位置變化，都是促使功函數降低而不是增加。

(三) 尤其是我們由電荷密度分佈圖可以清楚地得知，鉍吸附所造成砷化鎵表面功函數降低，是因為電荷由鉍流入表面，抵消了表面電偶極而造成，與 dimer 的消失無關。我們的這一項發現，可以補充非均相折射光譜 (RAS) 實驗分析之不足。

(四) 我們進行了低覆蓋率 (0.25ML) 鉍吸附到較高覆蓋率 (0.5, 0.75, 1.0 ML) 鉍吸附的功函數變化，發現主要的功函數下降及電荷轉移在低覆蓋率時已經完成。這一點與實驗結果一致，也提升本案研究成果對現象解釋的可信度。

三、yo-yo 效應的模擬與解釋

砷化鎵表面受吸附之功函數變化，會隨著鉍與氧交替吸附而有反覆之昇降變化，被稱為 yo-yo 效應。由於此一過程能讓功函數變得更小，並且其中機制有不同的解

釋（偶極加成說與介面位差說），因此很有探討的價值。

本研究案在這一個部分模擬四道吸附過程，依序為鉍、鉍、氧、鉍。除了由真空層中點位能與費米能量差算出功函數之標準方法外，我們亦求出吸附前後的空間電荷分佈的轉移，以使得知表面電偶極距變化。此外我們亦在電荷轉移最大的實空間範圍局部投影出態密度，以分析特定原子軌域在電荷轉移所扮演的角色，及其對於功函數改變之影響。

我們所獲得之結論如下：

（一）由模擬計算所之結果，功函數的確降得比只有鉍吸附時還低，與實驗觀察到的吻合，也增加利用計算結果來探討。

（二）表面電偶極的消長完全決定功函數的變化，這說明了由吸附所引起的電偶極重新分佈是決定功函數變化的機制。

（請注意在本研究中功函數並非由電偶極獲得，因此該結論決非巧合。）

（三）吸附所造成之電荷流動的範圍相當大，可透過數個原子層，但是電偶極主要的變化卻總是發生在表面第一層與吸附原子之間。

（四）yo-yo 過程的功函數再下降是發生在 - 表面/氧/鉍，即氧在內而外覆蓋一層

鉍的組態上。此時鉍氧因電荷轉移而產生的逆向偶極最強，促使功函數降至最低。

四、其他成效

（一）有一碩士班研究生已於今年夏天畢業，並在中研院原分所舉行之非正式研討會中發表一個三十分鐘之口頭報告。

（二）現正撰寫期刊論文，預計明年夏季投稿

（*）常見於文獻中之對於功函數的定義，多以真空無限遠處作為參考點來定義相關物理量以及進行推導。但此一定義不適用於 Supercell Geometry，因為在其架構之下並沒有無限遠真空的存在。我們在閱覽文獻時有發現對於 Supercell Geometry 計算，直接將真空層中央處位能與費米能量相減之作法。前面所提及的乾淨表面半導體及金屬之功函數計算結果，完全支持此一定義。

我們也試圖對這樣的結果作一了解：我們認為功函數的基本定義，為將表面之內的電子移到表面之外所需的最小能量，此一能量相當於足以使塊材物質中佔據最高能階量子態的電子脫離表面，且恰好動能為零。在 Supercell Geometry 之中，由週期性之緣故，最遠離表面處為真空層之中間點，而對於逸出表面之電子的能階狀態，由於動能為零，因此只剩下位能。如此推論，可以理解為何真空層中點處之位能減去費米能階即代表 Supercell Geometry 架構之下的功函數。